



TITLE:

Stereochemistry of Cyclopentane Derivatives and the Related Flower Constituents(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Kurozumi, Seiji

CITATION:

Kurozumi, Seiji. Stereochemistry of Cyclopentane Derivatives and the Related Flower Constituents. 京都大学, 1969, 工学博士

ISSUE DATE:

1969-03-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213094>

RIGHT:

氏 名	黒 住 精 二 くろ ずみ せい じ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 161 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科・専 攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Stereochemistry of Cyclopentane Derivatives and the Related Flower Constituents (シクロペンタン誘導体の立体化学および関連する花の香気成分の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 穴 戸 圭 一 教 授 野 崎 一 教 授 福 井 三 郎

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はシクロペンタン誘導体の立体化学およびそれに関連する花の香気成分について研究したところを記したものであり、本論6章と緒論とより成り立っている。

第1章、緒論では従来の知見を要約し、本研究の目的、方向および内容の概要を記している。

第2章においては、1, 2・ジメチル・3・イソプロピルシクロペンタンの立体化学について述べている。従来上記加合物は種々の方法で合成されていたが、立体異性体4種類が考えるにかかわらず、その帰属については、一部の推定的考察をのぞき、不完全なものであった。本研究ではそのうちの3個をすでに立体配置の知られているモノテルペン化合物、すなわちイソイリドミルメシン、ジヒドロホトシトラル、イリドジアルから誘導して比較検討し、またスペクトルのデーターの相違を考察し、立体異性体4種すべての帰属を確立している。さらにこれら立体異性体すべてを全合成しておのおのを分離し、上記モノテルペン化合物から誘導した生成物と比較することにより、これら五員環化合物の置換基の立体配置を明らかにしている。

第3章には、ジアルキルシクロペンタノンの立体化学が述べてある。従来この化合物のトランス、シス両異性体の安定性については明確な証明がなされていなかった。前章の1, 2・ジメチル・3・イソプロピルシクロペンタン合成の中間生成物となった。2・メチル・5・イソプロピルシクロペンタンの立体配置については、脱炭酸の機構から、トランス体を主成分とするトランス・シス平衡混合物であることが推定されたが、これを確認するため、ハイドロボレイション反応を利用して立体特異的に該化合物のシス体を合成し、これをアルカリ処理すると、トランス・シス体の平衡混合物になることを見出し、推定の正当性を確立している。またハイドロボレイション反応における置換基の立体的効果を考察するために、数種の同族体について定量的検討を行ない、置換基の大きさが立体的障害の効果を持つことを示した。

第4章では、ジヒドロジヤスモン酸メチルおよびジヒドロジヤスモンの合成において、従来の方法に比べて優れた方法を開発したところを記している。出発原料として2・ペンチル・2・シクロペンテノンを

用いるが、これにジアゾ酢酸メチルを加え、生成するピラゾリン誘導体をそのまま熱分解することにより、1・ペンチル・6・カルボメトキシビシクロヘキサン・2・オンと2・ペンチル・3・オキソ-1-シクロペンテン酢酸メチルの混合物を得、これを液体アンモニア中、リチウムで還元し、ジヒドロジャスモン酸メチルを得ている。この際還元が選択的に2, 3・ジアルキルシクロペンタノンが生成する方向に起こることを確認している。

ジヒドロジャスモンについても、出発原料としては上記と同じものを用い、これにジメチルオキソスルホニウムメチリドを作用させ、1・ペンチルビシクロ(3・1・0)ヘキサン・2・オンを得、同様に還元し、臭素処理、脱臭化水素することにより、目的を達している。

第5章においてはジャスモン酸メチルの合成について、諸種反応をたくみに組合わせた方法を示している。これによれば従来の方法の如く、中間に生成する構造異性体をそれぞれ分離する必要なく高収率をあげることができる。2・オキソシクロペンタン酢酸メチルのピロリジンエンナミンに3・ブロム・2・ペンタノンをジオキサン中で作用させると、2・オキソ・3・(1'・エチル・2'・オキソプロピル)シクロペンタン酢酸メチルが得られるが、この反応をトリエン中で行なうと、主生成物は2・オキソ・3・(2'・オキソペンチル)シクロペンタン酢酸メチルとなることを見出している。前者をアルカリで分子内アルドール縮合させると不飽和ビシクロケトン体となるが、これをエポキシ化し、パラトルエンスルホンヒドラゾン誘導体とし、シリカゲルで処理すると、デヒドロジャスモン酸メチルが得られることを示し、これを部分還元してジャスモン酸メチルを得ている。

第6章においてはキンモクセイ花の香気成分について述べている。従来この香気成分としては、第2章に記した1, 2・ジメチル・3・イソプロピルシクロペンタノンの存在が報告せられていたが、本研究はこれについてさらに詳しい検討を行なったものである。同花を石油エーテルで抽出し、抽出物からキンモクセイ特有の香気を有する精油を得、これをガスクロマトグラフィーにより検索した結果、主な成分として、ガンマ・デカラクトン、アルファおよびベータ・ヨノン、トランス・シス酸化リナロオール、リナロオール、ノナナール、緑葉アルコール等23種の成分を分離している。そのうちには未確認成分が数種あるが、いずれも香精油の1%以下のものであり、判明した成分を別途に調合すると、類似の香気を呈するので、結果は大過はないことを示している。問題の1, 2・ジメチル・3・イソプロピルシクロペンタンは検出されず、抽出に用いる市販石油エーテルの高沸点部分に類似した炭化水素が見出されるので、従来の報告はこれの誤認によるものではないかとしている。

また中国産のキンモクセイ花の精油についての分析結果も述べており、日本産のキンモクセイ花の成分と比較し、多少の差は見られるものの、大体同じものであるとしている。なお日本産のキンモクセイ花から得られるろう成分についても脂肪酸および直鎖炭化水素の存在を認めている。

第7章においてはジンチョウゲの香気成分について述べている。同花の香気成分は本研究によって初めて明らかにされた。前章と同じ方法による検索の結果、主な成分としてリナロオール、シトロネロール、ネロール、ゲラニオール、緑葉アルコール、フェランドレン等、14種の成分を見出している。

論文審査の結果の要旨

シクロペンタン骨格を有する天然産テルペン系化合物は有機天然物界の一小分野を占めているが、その中には従来香料、医薬品、殺虫剤等として広く利用されているものがある。この系統の化合物は基本骨格として、大体 1, 2・ジメチル・3・イソプロピルシクロペンタンの構造を有しているが、置換基の立体配置はまだ明らかにされていないものが多かった。

本論文第2章の内容は1966年に発表されたものであるが、これは理論上可能な立体異性体4種全部を初めて製取、単離し、基本骨格置換基の立体配置を決定したものである。この系列に属するモノテルペン系天然物はこの基本骨格にまで誘導することにより、その立体構造を解明するのに役立つことが期待されるが、すでに米国の化学者によってこれが実施せられた例がある。また立体配置と生合成との関係の解明にも役立つと思われる。なお立体異性体4種の全合成にも成功しているが、この過程において二重結合を有する五員環化合物の環元時における置換基の立体的効果についての検討も行なわれている。

第3章においては、シス・ジアルキルシクロペンタノンを合成し、これがアルカリ処理によりトランス・シスの平衡混合物になることを見出し、この系においては、トランス体が安定であることを認め、前章の立体特異的全合成の理論に基礎を与えている。さらに五員環化合物の二重結合に対するハイドロボレーションにおいては、アルファ置換基に立体障害の効果があることを定量的に検討している。

第4章では五員環を有する化合物で、合成香料として広く利用されているジヒドロジャスモン酸メチル、およびジヒドロジャスモンの有利な合成が述べられている。同じ出発原料を用い、液体アンモニヤ中リチウムによる還元を利用している。この時共役シクロプロパン環の還元で、環にエステル基が導入されても同じように環開裂が起ることが見出されている。本研究のジヒドロジャスモン酸メチルの全収率は、同じ原料を用いる従来の方法よりも高い。

第5は五員環を有する化合物で、ジャスミン花の重要な香気成分であるジャスモン酸メチルのラセミ体の合成に成功したことを記録したものである。従来ジャスモン酸メチルの合成としては一例があるが、その方法には構造異性体とのセミカルバゾンによる分離操作が含まれており、また原料の合成も行程が多かった。本研究ではアジピン酸から容易に誘導できる2・オキソシクロペンタン酢酸メチルを出発原料としている。このピロリジンエンナミンに3・ブロム・2・ペンタノンをジオキサン中で反応させると、望むジケトン体が得られ、この反応をトルエン中に行なうと構造異性体得られることが示されている。ジオキサン中で得られた中間体をアルカリによる分子内アルドール縮合の条件下におくと、縮合後、エノンの二重結合が、置換基の多い二重結合の方へ移動することを示し、このエノン体をエポキシ化し、トシルヒドラゾン誘導体とし、シリカゲルで処理して、デヒドロジャスモン酸メチルを得、これを部分還元し、目的のジャスモン酸メチルが得られることを示している。この方法はたくみに諸種合成反応、転位反応等を組合せたものと言うべく、セミカルバゾン誘導体による分離法を必要とする従来の方法に比して有利であろう。

第6章はキンモクセイ花の香気成分について検索を行なったところを記したものである。従来キンモクセイのにおいの中に存在すると言われていた 1, 2・ジメチル・3・イソプロピルシクロペンタンは誤り

であって、抽出溶媒に由来するものである可能性を明らかにした。真の香気成分として化合物23種を分離している。そのうちには未確認成分数種があるが、いずれも芳香性成分の1%以下のものであり、判明した化合物を別途に調合すると、大体花の香りを発揮するので、この結果には大過なしと行うことができよう。

また中国産のキンモクセイ花の香気成分についての検索、日本産キンモクセイ花とも比較も行なわれ、大局において相似したものであるとしている。保香剤となるろう成分部分についても、脂肪酸同族体、直鎖炭化水素の検出が示されている。キンモクセイ花の香気成分が明らかにされたのはこれが初めてである。

第7章においては、従来その香気成分については知られていなかったジンチョウゲについて研究され、化合物14種が記載されている。ここに見出された緑葉アルコールなどは、調合香料界で「グリーン・ノート」などと称され、近時好ましく思われて来た緑葉のにおいが、天然物中にもあると言う根拠を与えたものとされよう。

このように本論文は炭素五員環化合物の分野において、多くの新化合物を製取、分離、合成することにより立体化学的知見を得、また種々の興味ある合成、転位反応の組合わせにより五員環を有する有用な化合物の全合成に成功し、この方面の立体化学および合成化学の分野に独創性豊かな研究を展開している。また関連する花の香気成分をガスクロマトグラフィーをはじめ、種々の機器分析法により、解明している。ここに得られた成果は、上述のように学術上、工業上貢献するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。